

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DERWENT- 1996-301544
ACC-NO:

DERWENT- 199825
WEEK:

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Utilising residues and e g household and industrial waste material - by treating in pyrolysis furnace with exclusion of air, and gasifying pyrolysis prods

INVENTOR: GOEHLER, P; MARTIN, H ; SCHINGNITZ, M

PATENT- NOELL ENERGIE & ENTSORGUNGSTECHNIK[NOELN] , NOELL-KRC
ASSIGNEE: ENERGIE & UMWELTTECHNIK GMBH[NOELN]

PRIORITY-DATA: 1994DE-4446803 (December 24, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 4446803	A1 June 27, 1996	N/A	008	C10J 003/02
DE 4446803	C2 May 28, 1998	N/A	000	C10J 003/66

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 4446803A1	N/A	1994DE-4446803	December 24, 1994
DE 4446803C2	N/A	1994DE-4446803	December 24, 1994

INT-CL (IPC): C10J003/02, C10J003/20 , C10J003/66

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 4446803A

BASIC-ABSTRACT:

Process for utilising residues and waste material comprises treating the materials in a pyrolysis furnace with exclusion of air at up to 800deg.C and gasifying the solids, vapours and gaseous pyrolysis prods. by fly stream gasification. The pyrolysis prods. leaving the furnace (2) are sepd. into a solid residue and a vapour and gaseous pyrolysis prod. The solid residue has a grain size of less than 1mm and is fed to a gasifier (9.1) with a fluid fuel additive, in which this gasification agent contg. free O2 is converted to a CO- and H2- contg. synthesis gas and a mineral residue. The ratio of free O2 to solid residue and opt. carbon contained in the fuel is measured so that the temp. in the gasifier (9.1) is above the melting temp. of the mineral residue. This is converted into a molten slag and the

vaporous and gaseous pyrolysis prod. is fed to a 2nd gasifier (9.2), in which the gasification agent contg. free-O₂ is converted to CO- and H₂-rich synthesis gas and opt. a mineral residue. The CO- and H₂-rich synthesis gas from the 2nd gasifier (9.2) is cooled in a condenser after removing the granulated slag and compressed in a compressor (7) to a pressure of the gas in the 1st gasifier (9.1), and together with the synthesis gas from the gasifier (9.1) is liberated in a gas purifier (15) from the S-cpds. to be reused. An appts. for carrying out the above process is also claimed.

USE - The process is used to recycle household waste, plastics-contg. industrial waste, paint residues, contaminated oil, and shredded material.

ADVANTAGE - Waste material can be recycled independent on its properties and origin and the deg. of heavy metal, toxic organic and chloroorganic cpd. charge.

CHOSEN- Dwg.1/1

DRAWING:

TITLE- UTILISE RESIDUE HOUSEHOLD INDUSTRIAL WASTE MATERIAL TREAT

TERMS: PYROLYSIS FURNACE EXCLUDE AIR GASIFICATION PYROLYSIS
PRODUCT

DERWENT-CLASS: E36 H09

CPI-CODES: E31-A01; H09-C;

CHEMICAL- Chemical Indexing M3 *01* Fragmentation Code C101 C550
CODES: C810 M411 M424 M720 M740 M903 M904 M910 N515 Q419 Q439
Specfic Compounds 01532P Registry Numbers 1532P

Chemical Indexing M3 *02* Fragmentation Code C106 C108
C550 C730 C800 C801 C802 C803 C805 C807 M411 M424 M720
M740 M903 M904 M910 N515 Q419 Q439 Specfic Compounds
01423P Registry Numbers 1423P

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: ; 1423P ; 1532P

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-095868

PUB-NO: DE004446803A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 4446803 A1
TITLE: Utilising residues and e g household and industrial waste material
PUBN-DATE: June 27, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SCHINGNITZ, MANFRED DR	DE
MARTIN, HEINZ	DE
GOEHLER, PETER DR	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NOELL EN UND ENTSORGUNGSTECHNI	DE

APPL-NO: DE04446803
APPL-DATE: December 24, 1994

PRIORITY-DATA: DE04446803A (December 24, 1994)

INT-CL (IPC): C10J003/02 , C10J003/20


EUR-CL (EPC): C10J003/66

ABSTRACT:

Process for utilising residues and waste material comprises treating the materials in a pyrolysis furnace with exclusion of air at up to 800 deg C and gasifying the solids, vapours and gaseous pyrolysis prods. by fly stream gasification. The pyrolysis prods. leaving the furnace (2) are sepd. into a solid residue and a vapour and gaseous pyrolysis prod. The solid residue has a grain size of less than 1mm and is fed to a gasifier (9.1) with a fluid fuel additive, in which this gasification agent contg. free O2 is converted to a CO- and H2-contg. synthesis gas and a mineral residue. The ratio of free O2 to solid residue and opt. carbon contained in the fuel is measured so that the temp. in the gasifier (9.1) is above the melting temp. of the mineral residue. This is converted into a molten slag and the vaporous and gaseous pyrolysis prod. is fed to a 2nd gasifier (9.2), in which the gasification agent contg. free-O2 is converted to CO- and H2-rich synthesis gas and opt. a mineral

residue. The CO- and H₂-rich synthesis gas from the 2nd gasifier (9.2) is cooled in a condenser after removing the granulated slag and compressed in a compressor (7) to a pressure of the gas in the 1st gasifier (9.1), and together with the synthesis gas from the gasifier (9.1) is liberated in a gas purifier (15) from the S-compds. to be reused. An appts. for carrying out the above process is also claimed.

Utilising residues and e g household and industrial waste material

Patent Number: DE4446803
Publication date: 1996-06-27
Inventor(s): SCHINGNITZ MANFRED DR (DE); MARTIN HEINZ (DE); GOEHLER PETER DR (DE)
Applicant(s): NOELL EN UND ENTSORGUNGSTECHNI (DE)
Requested Patent:  DE4446803
Application Number: DE19944446803 19941224
Priority Number(s): DE19944446803 19941224
IPC Classification: C10J3/02 ; C10J3/20
EC Classification: C10J3/66
Equivalents:

Abstract

Process for utilising residues and waste material comprises treating the materials in a pyrolysis furnace with exclusion of air at up to 800 deg C and gasifying the solids, vapours and gaseous pyrolysis prods. by fly stream gasification. The pyrolysis prods. leaving the furnace (2) are sepd. into a solid residue and a vapour and gaseous pyrolysis prod. The solid residue has a grain size of less than 1mm and is fed to a gasifier (9.1) with a fluid fuel additive, in which this gasification agent contg. free O₂ is converted to a CO- and H₂-contg. synthesis gas and a mineral residue. The ratio of free O₂ to solid residue and opt. carbon contained in the fuel is measured so that the temp. in the gasifier (9.1) is above the melting temp. of the mineral residue. This is converted into a molten slag and the vaporous and gaseous pyrolysis prod. is fed to a 2nd gasifier (9.2), in which the gasification agent contg. free-O₂ is converted to CO- and H₂-rich synthesis gas and opt. a mineral residue. The CO- and H₂-rich synthesis gas from the 2nd gasifier (9.2) is cooled in a condenser after removing the granulated slag and compressed in a compressor (7) to a pressure of the gas in the 1st gasifier (9.1), and together with the synthesis gas from the gasifier (9.1) is liberated in a gas purifier (15) from the S-cpds. to be reused. An appts. for carrying out the above process is also claimed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 44 46 803 A 1

51 Int. Cl. 6:
C 10 J 3/02
C 10 J 3/20

21 Aktenzeichen: P 44 46 803.2
22 Anmeldetag: 24. 12. 94
43 Offenlegungstag: 27. 6. 98

(3)

DE 44 46 803 A 1

71 Anmelder:

NOELL Energie- und Entsorgungstechnik GmbH,
09599 Freiberg, DE

72 Erfinder:

Schingnitz, Manfred, Dr., 09599 Freiberg, DE; Martin,
Heinz, 18059 Rostock, DE; Göhler, Peter, Dr., 09599
Freiberg, DE

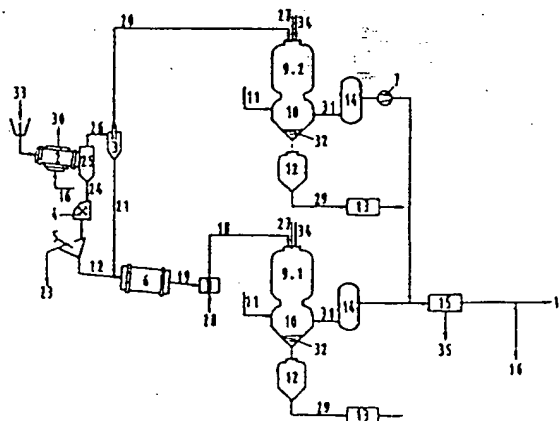
56 Entgegenhaltungen:

DE	43 17 806 C1
DE	30 10 336 C2
DE	30 10 336 C2
DE	43 25 029 A1
DE	43 18 610 A1
DE	41 39 512 A1
EP	01 52 912 B1
EP	05 63 777 A2
EP	05 45 241 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren und Vorrichtung zur thermischen und stofflichen Verwertung von Rest- und Abfallstoffen

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur thermischen Verwertung von brennbaren Bestandteilen aufweisenden Abfallstoffen unterschiedlicher Beschaffenheit und Herkunft, unabhängig vom Grad ihrer Belastung mit Schwermetallen und toxischen organischen beziehungsweise chlororganischen Verbindungen.
Durch Kombination einer Behandlung der Abfall- und Reststoffe in einem Pyrolyseofen unter Luftabschluß bei Temperaturen bis zu etwa 800°C mit anschließender Vergasung der Pyrolyseprodukte nach dem Prinzip der Flugstromvergasung wird ein CO- und H₂-haltiges Synthesegas und ein verwertbares, mineralisches Schmelzgranulat erzeugt, wobei die festen Rückstände der Pyrolyse und die gas- und dampfförmigen Pyrolyseprodukte in getrennten Vergasungsreaktoren (9.1, 9.2) bei unterschiedlichem Druckniveau betrieben werden.



DE 44 46 803 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen und stofflichen Verwertung von Rest- und Abfallstoffen und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Die Rest- und Abfallstoffe können unterschiedlicher Beschaffenheit und Herkunft sein und sind unabhängig vom Grad ihrer Belastung mit Schwermetallen und toxischen organischen bzw. chlororganischen Verbindungen unter Erzeugung eines sauberen, vielseitig stoffwirtschaftlich und energetisch einsetzbaren Gases und eluationsfester rein mineralischer Rückstände verwertbar. Insbesondere ist das Verfahren zur umweltgerechten Verwertung von Abfallstoffen wie Hausmüll, kunststoffhaltige Industrieabfälle, Klärschlämme, Farbrückstände, Shredder-Leichtgut der Alt-auto-Aufbereitung oder mit Ölen kontaminierte Abfälle geeignet.

Es ist bekannt, brennbare Bestandteile enthaltende Abfallstoffe, wie zum Beispiel Müll, zu verbrennen, um den Energieinhalt zur Erzeugung von Elektroenergie und als Heizwärme zu nutzen, toxische organische Bestandteile zu zerstören und das zu deponierende Volumen drastisch zu reduzieren.

Verbrennungsanlagen für solche Abfälle erfordern eine sehr aufwendige Rauchgasreinigung, zumal die Gefahr besteht, daß sich während der Verbrennung oder in der Abkühlungsphase der primären Verbrennungsgase aus Chlorverbindungen im Einsatzmaterial hochtoxische chlororganische Substanzen, wie Dioxine und Furane, bilden. Die bei der Verbrennung entstehenden festen Rückstände (Aschen) und Flugstäube sind voluminös und empfindlich gegenüber Eluation von Schwermetallen durch atmosphärische Wässer. Deshalb wurde auch ein nachträgliches Aufschmelzen der Asche vorgeschlagen. Ziel ist die Überführung in eine glasartige eluationsfeste Schlacke. Diese Nachbehandlung ist naturgemäß ebenfalls mit hohen Kosten verbunden.

Bekannt ist weiter, Abfallstoffe und Rückstände einer Vergasung zu unterziehen. Eine für diese Zwecke anwendbare Technik der Vergasung ist die partielle Oxidation mit Sauerstoff im Flugstrom. Hierbei wird der Brennstoff, Rückstand oder Abfallstoff mit dem Sauerstoff in Form einer Flammenreaktion, vielfach auch unter erhöhtem Druck, in ein kohlenmonoxid- und wasserstoffreiches Gas umgewandelt. Der Prozeß läuft unter solchen Temperaturen ab, daß die mineralischen Bestandteile bereits primär eine schmelzflüssige Schlacke bilden, die bei der Abkühlung und bei Kontakt mit einem Wasserbad zu einem glasartigen Schlackengranulat erstarrt. Im eluationsfesten Schlackengranulat ist ein beachtlicher Anteil des Schwermetallinhaltes der eingesetzten Abfallstoffe eingebunden. Unter den Bedingungen der Vergasung werden primär im Einsatzgut enthaltene chlororganische Verbindungen vollständig umgesetzt, wobei der Chlorinhalt zu Chlorwasserstoff bzw. zu nichttoxischen anorganischen Chloriden umgewandelt wird. Eine de-novo-Synthese ist unter diesen Bedingungen ausgeschlossen. Damit bleibt das erzeugte Gas auch frei von Dioxinen und Furanen. Das erzeugte Gas kann nach mechanischer Reinigung und Abtrennung des praktisch vollständig zu Schwefelwasserstoff umgesetzten Schwefelinhaltes für energetische Zwecke, zum Betreiben von Gasturbinen und Gasmotoren sowie auch als Synthesegas eingesetzt werden.

Als Nachteil der Vergasung im Flugstrom erweist es sich, daß das Einsatzgut für den Vergasungsprozeß in einer fließfähigen Form vorliegen muß, um eine kontinuierliche und gut regelbare Einspeisung in den Verga-

sungsreaktor zu erreichen. Als fließfähige Materialien sind gasförmige und flüssige Stoffe, pumpfähige Suspensionen von feinerzkleinerten Feststoffen in Flüssigkeiten, aber auch in einem Trägergas suspendierte, staubförmige, feste Stoffe zu verstehen. Vielfach liegen die zu entsorgenden Abfallstoffe jedoch in einer solchen Konsistenz und Stückgröße vor, daß die Überführung in eine fließfähige Form durch mechanische Aufbereitungsverfahren, insbesondere durch Aufmahlung, technisch nicht möglich oder nicht wirtschaftlich zu erreichen ist.

Es ist vorgeschlagen und untersucht worden, Abfallstoffe unterschiedlichster Art einer Pyrolyse, also einer thermischen Umwandlung bei Temperaturen von 500—700 Grad Celsius zu unterwerfen. Für die Pyrolyse werden meist Drehrohröfen mit Außenbeheizung vorgesehen, deren Vorteil es ist, daß sie sowohl stückige als auch feinkörnige und fließfähige Einsatzstoffe aufnehmen können. Bei der Pyrolyse entstehen ein kohlenstoffhaltiger Rückstand, ein kohlenwasserstoffhaltiges Pyrolysegas sowie auskondensierbare Teeröle. Es hat sich gezeigt, daß die Teeröle nicht oder nur mit sehr hohem Aufwand zu Kraftstoffen, Heizöl oder stofflich nutzbaren Produkten aufgearbeitet werden können. Für das Pyrolysegas selbst oder das bei seiner Verbrennung entstehende Rauchgas sind umfangreiche Reinigungseinrichtungen erforderlich, die den Einrichtungen für die Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen nahekommen. Die festen Rückstände, vor allem die kohlenstoffreichen feinen Fraktionen, sind nicht zuletzt wegen ihrer Entzündbarkeit schwierig zu deponieren.

Schließlich ist es aus EP 0545 241 A1 bekannt, Abfallstoffe einer Pyrolyse zu unterwerfen und die Produkte dieser Pyrolyse, das heißt den kohlenstoffhaltigen festen Rückstand, das Pyrolysegas und die auskondensierten Teeröle, gegebenenfalls nach einer zwischengeschalteten Aufbereitungsstufe zu vergasen.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist es, daß die Zuführung der verschiedenen Pyrolyseprodukte zu einem einzigen Vergasungsreaktor und ihre gemeinsame Vergasung wegen ihrer unterschiedlichen chemischen Beschaffenheit einen hohen verfahrenstechnischen Aufwand zur Steuerung des Prozesses erfordern und die Einstellung und Optimierung der Bedingungen des Vergasungsprozesses komplizieren können. Insbesondere kann es schwierig sein, die im Pyrolysegas mitgeführten Dämpfe zu kondensieren und abzutrennen und das Pyrolysegas und die Kondensate dem unter höherem Druck betriebenen Vergasungsreaktor zuzuführen.

Ausgehend von diesem Stand der Technik, besteht die Aufgabe der Erfindung darin, ein umweltfreundliches und verfahrenstechnisch leicht steuerbares Verfahren und die dazugehörige Vorrichtung zur thermischen Verwertung von Abfallstoffen zu schaffen, die es gestatten, Abfallstoffe zu verarbeiten, die mindestens wesentliche Anteile von stückigem, schwer zerkleinerbarem Gut von beispielsweise 200 mm Stückgröße enthalten, die weiter zumindest Anteile von brennbaren bzw. organischen Materialien aufweisen und einer direkten Wiederverwendung nicht zugeführt werden können, unabhängig vom Grad ihrer Belastung mit Schadstoffen, wie Schwermetallen oder toxischen organischen und chlororganischen Verbindungen. Dabei soll ein sauberes, vielseitig stoffwirtschaftlich und energetisch einsetzbares Gas und eluationsfester, verwertbarer oder einfach zu deponierender, rein mineralischer fester Rückstände erzeugt und toxische Belastungen der Umwelt, insbesondere auch durch polychlorierte Dibenzodioxine und

-furane, ausgeschlossen werden.

Insbesondere soll das Verfahren die Verwertung von Abfallstoffen, wie Hausmüll, kunststoffhaltige Industrieabfälle, Klärschlämme, Farbrückstände, Altreifen, Shredder-Leichtgut der Autoverwertung oder mit Ölen kontaminierte Abfälle, ohne aufwendige Vorbehandlung erlauben.

Diese Aufgaben werden durch den kennzeichnenden Teil des ersten und des neunzehnten Anspruches gelöst. Vorteilhafte Ausführungen sind in den Unteransprüchen genannt.

Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß stückige, feinkörnige, pastöse und flüssige Abfallstoffe verschiedener Herkunft, die zumindest Anteile von brennbaren bzw. organischen Materialien enthalten und einer direkten Wiederverwendung nicht zugeführt werden können, unabhängig vom Grad ihrer Belastung mit Schadstoffen, wie Schwermetallen oder toxischen organischen und chlororganischen Verbindungen, unter Erzeugung eines sauberen, vielseitig stoffwirtschaftlich und energetisch einsetzbaren Gases und eluationsfester, nutzbarer oder einfach zu deponierender, rein mineralischer, fester Rückstände verwertet werden, ohne daß eine toxische Belastung durch beispielsweise polychlorierte Dibenzodioxine und -furane auftritt. Durch die Kombination der an sich bekannten Verfahrensstufen wie Pyrolyse, Zerkleinerung, Klassierung, Vergasung und Gasreinigung können Abfallstoffe, wie Hausmüll, kunststoffhaltige Industrieabfälle, Farbrückstände, Altreifen, Shredder-Leichtgut der Autoverwertung oder mit Ölen kontaminierte Abfälle, ohne aufwendige Vorbehandlung verarbeitet werden. Dazu werden die Abfallstoffe in einem Pyrolyseofen unter Luftabschluß bei Temperaturen bis zu etwa 800 Grad Celsius, vorzugsweise bei 550 bis 650 Grad Celsius, einem Schwelprozeß unterworfen, in welchem ein dampfförmige Kohlenwasserstoffe enthaltendes Pyrolysegas und ein fester Pyrolyserückstand erzeugt werden.

Als Pyrolyseofen, in dem der Schwelprozeß stattfindet, kann ein von außen beheizter Drehrohrofen dienen. Das Pyrolysegas wird in der Regel ohne wesentliche Abkühlungen, zumindest aber bei Temperaturen oberhalb der Kondensationstemperatur der dampfförmig mitgeführten Kohlenwasserstoffe von den festen Pyrolyserückständen getrennt. Der feste Pyrolyserückstand kann einem aus Zerkleinerungs- und Klassierstufen bestehenden Separationsprozeß unterworfen werden, in dem ein mit koksartigen Bestandteilen angereichertes Feingut und ein von organischen Verunreinigungen freies, im wesentlichen aus metallischen Bestandteilen bestehendes Grobgut gewonnen wird.

Das von festen Stoffen gereinigte Pyrolyserohgas, der feste Pyrolyserückstand, gegebenenfalls nach Abtrennung der Grobfraction das genannte Feingut und wahlweise ein zusätzlicher fluider Brennstoff werden der Vergasung in Form einer Partialoxidation mit technischem Sauerstoff zugeführt, in welcher diese mit einem freien Sauerstoff enthaltenden Vergasungsmittel autotherm zu einem CO- und H₂-haltigen Gas und einem mineralischen Rückstand umgesetzt werden, wobei Vergasungstemperaturen eingestellt werden, bei denen der mineralische Rückstand, in eine schmelzflüssige Schlacke überführt wird.

Erfindungsgemäß findet die Vergasung des festen Pyrolyserückstandes gegebenenfalls nach einer weiteren Zerkleinerung auf Korngrößen von unter 1 mm in einem unter hohem Druck, beispielsweise unter einem Druck zwischen 0,2 und 4 MPa betriebenen ersten Ver-

gasungsreaktor statt, während die Vergasung beziehungsweise Partialoxidation des dampfförmige Kohlenwasserstoffe und Wasserdampf, gegebenenfalls auch feinstkörnige, staubförmige Reste von festen Pyrolyserückständen enthaltenden Pyrolysegases ohne weitere Zwischenabkühlung in einem zweiten Vergasungsreaktor erfolgt, der unter einem niedrigeren Druck als dem Betriebsdruck des ersten Vergasungsreaktors betrieben wird, vorzugsweise bei nahezu atmosphärischem Druck.

Im ersten Vergasungsreaktor wird das heiße, CO- und H₂-reiche Rohgas, das Temperaturen zwischen 1000 und 1800 Grad Celsius aufweist, durch Kontakt mit Wasser gekühlt und dabei auch die vom Rohgas mitgeführte schmelzflüssige Schlacke gekühlt, zur Erstarrung gebracht und granuliert. Die granulierten Schlacke wird aus dem Vergasungsreaktor ausgetragen.

Das im zweiten Vergasungsreaktor gebildete CO- und H₂-reiche Rohgas mit einer Temperatur von etwa 1000 bis 1800 Grad Celsius wird in einem Gaskühler gekühlt, wobei gegebenenfalls mitgeführte schmelzflüssige Schlacke gekühlt, granuliert und abgetrennt wird, und anschließend einem Synthesegasverdichter zugeführt, auf den Druck des im ersten Vergasungsreaktor erzeugten Gases gebracht, mit diesem vereinigt und gemeinsam in einer Gasreinigungsstufe von mitgeführten Halogen- und Schwefelgasverbindungen befreit wird. Das entschwefelte Gas wird einer weiteren energetischen oder stoffwirtschaftlichen Verwertung zugeführt.

Die Zerkleinerung der dem ersten Vergasungsreaktor zuzuführenden festen Pyrolyserückstände kann beispielsweise in einer Kugelmühle erfolgen. Das aufgemahlene Feingut wird, in einem Trägergas suspendiert, dem ersten Vergasungsreaktor zugeführt. Als Trägergas kann auch ein als zusätzlicher Brennstoff dienendes brennbares Gas herangezogen werden.

Alternativ kann das Feingut in einer Trägerflüssigkeit suspendiert dem ersten Vergasungsreaktor zugeführt werden.

Die Trägerflüssigkeit kann eine brennbare Flüssigkeit sein, die als zusätzlicher Brennstoff dient. Auf diese Weise können Schwankungen im Heizwert der Abfallstoffe ausgeglichen werden.

Darüber hinaus können als zusätzlicher fluider Brennstoff brennbare Abfallstoffe der Gruppe in einem Trägergas suspendierter, pulverisierter, fester Abfallstoffe, in einer Trägerflüssigkeit suspendierter, pulverisierter, fester Abfallstoffe, schadstoffhaltiger brennbarer Flüssigkeiten, zum Beispiel entsprechende Produktionsrückstände der chemischen Industrie, und kontaminierte, brennbare Gase den Vergasungsreaktoren zugeführt werden.

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise entfällt die Notwendigkeit, das kondensierbare Dämpfe enthaltende Rohgas der Pyrolyse zu kühlen, die Kondensate in einen separat förderfähigen Zustand zu bringen und das Rohgas soweit zu reinigen, daß es zur Zuführung in den Vergasungsreaktor verdichtet werden kann.

Weiterhin ist es von Vorteil, daß die Betriebsbedingungen in den Vergasungsreaktoren besser den unterschiedlichen Einsatzprodukten für die Vergasung angepaßt werden können, wodurch sich die wirtschaftlichen Ergebnisse verbessern und die Steuerung der Vergasungsprozesse, auch im Hinblick auf die Gewährleistung der technischen Sicherheit, vereinfacht.

Ein Teilstrom des von Schwefelverbindungen, Halogenwasserstoffen und Aerosolen befreiten CO- und H₂-reichen Gases kann genutzt werden, um den Pyroly-

seofen von außen zu beheizen.

Die Erfindung soll anhand einer schematischen Darstellung und am Beispiel des Verfahrensablaufes der Verwertung von Hausmüll erläutert werden.

Der angelieferte Müll 33 wird nach einer im Schema nicht dargestellten Vorzerkleinerung über einen Bunker 1 einem Pyrolyseofen in Form eines Drehrohrofens 2 zugeführt und einem Schwelprozeß mit einer Endtemperatur von etwa 650 Grad Celsius unterworfen. Der Drehrohrofen 2 wird von außen mit Gas 16 beheizt, welches, wie noch beschrieben, in der Anlage selbst erzeugt wird.

Mit technisch üblichen Ein- und Austragsschleusvorrichtungen wird erreicht, daß dieser Schwelprozeß praktisch unter Luftabschluß verläuft. Unter diesen Bedingungen werden die organischen Inhaltsstoffe des Mülls unter Abspaltung eines mit dampfförmigen Kohlenwasserstoffen und mit Wasserdampf beladenen Pyrolyserohrgases 26 zu einem festen, koksartigen Pyrolyserückstand 24 umgewandelt, der zusammen mit weitgehend unveränderten anorganischen Bestandteilen des Mülls über ein übliches Ausfallgehäuse 25 mit gasdichter Austragsschleuse aus dem Drehrohr 2 ausgetragen und einem Brecher 4 zugeführt wird. Das Pyrolyserohrgas 26 verläßt das Ausfallgehäuse 25 nach oben und wird im Staubabscheider 3 von mitgeführten Feststoffpartikeln befreit.

Der Austrag aus dem Brecher 4 passiert das mit einem Siebgewebe von ca. 15 mm Maschenweite belegte Sieb 5, mit dessen Hilfe ein mit koksartigen Bestandteilen angereichertes Feingut 22 und ein von organischen Verunreinigungen freies, im wesentlichen aus metallischen Bestandteilen bestehendes Grobgut 23 gewonnen wird. Das Feingut 22 wird gemeinsam mit dem Staub 21 aus dem Staubabscheider 3 in einer Rohrmühle 6 auf eine Korngröße kleiner als etwa 0,5 mm gemahlen.

Das aufgemahlene Feingut 19 wird mit Hilfe des pneumatischen Förderers 8 mit Stickstoff als Trägergas 28 als Fluidstrom 18 einem unter erhöhtem Druck betriebenen, nach dem Flugstromprinzip arbeitenden ersten Vergasungsreaktor 9.1 zugeführt.

Der Vergasungsreaktor 9.1 besteht aus einem äußeren Druckgefäß, in dem ein für Hochtemperaturbetrieb ausgelegter zylindrischer Reaktionsraum untergebracht ist, der nach unten mit einem Quenchraum 10 verbunden ist. Bei der Gestaltung des Reaktionsraumes hat sich die Ausführung als gasdicht verschweißte Rohrwandkonstruktion bewährt, die mit Druckwasser gekühlt wird und reaktionsraumseitig mit einer feuerfesten Stampfmasse belegt ist. Der aufgemahlene Pyrolysekoks im Fluidstrom 18, der technische Sauerstoff als Vergasungsmittel 34 und Erdgas als Zusatzbrennstoff 27 für die Aufrechterhaltung einer Stützflamme werden über einen Brenner am Kopf des Reaktors 9.1 in den Reaktionsraum eingeführt. Der Umsatz zu einem CO- und H₂-haltigen Gas verläuft in Form einer Flammenreaktion, wobei das Verhältnis von Sauerstoff zu den im Pyrolysekoks und im Zusatzbrennstoff enthaltenen Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenstoff so bemessen wird, daß die sich am Ende des Reaktionsraumes einstellende Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur der mineralischen Rückstände liegt und eine schmelzflüssige Schlacke entsteht.

In der Regel genügt eine Temperatur von etwa 1400 Grad Celsius. Dazu ist eine Sauerstoffmenge erforderlich, die etwa 45% der für die "stöchiometrische Verbrennung" der in den Reaktionsraum eingeführten brennbaren Bestandteile notwendigen Sauerstoffmenge

ausmacht.

Das mit ca. 650 Grad Celsius aus dem Pyrolyserohr in das Ausfallgehäuse 25 überströmende Pyrolysegas wird vom Pyrolysekoks getrennt, im Abscheider 3 von restlichen staubförmigen, festen Pyrolyserückständen 21 befreit, die der Hauptmenge des Pyrolysekoks zugegeben werden, und danach ohne Kondensation von Wasser- und Kohlenwasserstoffen über die Rohgasleitung 20 mit ca. 650 Grad Celsius dem zweiten Vergasungsreaktor 9.2 zugeführt. Dort wird es in ähnlicher Weise wie beschrieben mit einem freien Sauerstoff enthaltenden Vergasungsmittel durch partielle Oxidation zu einem CO- und H₂-reichen Synthesegas umgesetzt. Die Flugstromvergaser 9.1 und 9.2 können in ihrem Aufbau identisch sein. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, den Flugstromvergaser 9.2 wegen des sehr geringen Gehaltes an mineralischen Bestandteilen im Pyrolysegas nicht mit einer gekühlten Innenkontur sondern mit einer keramischen Feuerfestauskleidung zu versehen.

Das in den Reaktoren 9.1 und 9.2 erzeugte Gas besteht im wesentlichen aus CO und H₂ als Nutzkomponenten, aus CO₂ und Wasserdampf als Nebenzusatzkomponenten sowie NH₃, H₂S und HCl als Spurenkomponenten. Das Gas ist frei von Kohlenwasserstoffen und chlororganischen Verbindungen wie Dioxinen. Es tritt jeweils gemeinsam mit der schmelzflüssigen Schlacke in den jeweiligen Quenchraum 10 ein, wo es mit dem über Leitung 11 zugeführten Quenchwasser in Kontakt gebracht wird. Dabei wird das Gas bis zur Sättigungstemperatur gekühlt und gleichzeitig mit Wasserdampf gesättigt sowie von Reststaub, HCl und NH₃ befreit. Die schmelzflüssige Schlacke erstarrt und zerfällt zu einem Granulat 29 mit glasartiger Struktur. Sie sammelt sich zusammen mit dem unverdampft gebliebenen Rest des Quenchwassers im Sumpf 32 des Quenchraumes 10 und wird über die jeweilige Schlackenschleuse 12 und den Schlackenausstrag 13, bestehend aus einer wassergefüllten Auffangwanne mit einem Kratzerband, ausgetragen.

Die gesättigten Vergasungsgase 31 werden unter Gewinnung von Abwärme in Gaskühlern 14 gekühlt und gemeinsam in der Gasreinigung 15 mit üblichen Verfahren von H₂S und NH₃ befreit. Zuvor wird das Vergasungsgas aus dem zweiten Reaktor 9.2 nach der Gaskühlung durch einen Verdichter 7 auf den Druck des Vergasungsgases aus dem ersten Reaktor 9.1 gebracht. Die H₂S-Fraktion wird schließlich zu verkaufsfähigem Schwefel 35 aufgearbeitet.

Ein Teilstrom 16 des verbleibenden Reingases wird zur Unterfeuerung des Drehrohrofens 2 eingesetzt, der andere, größere Teil 17 zum Betrieb eines Gasmotors, einer Gasturbine oder zur stofflichen Verwertung genutzt. Das bei der Unterfeuerung des Drehrohrofens 2 entstehende Abgas 30 wird abgeleitet.

Das bei der Kühlung anfallende Kondensat wird als Quenchwasser 11 in die Quenchräume 10 zurückgeführt. Der in den Quenchräumen 10 unverdampft bleibende Rest des Wassers wird aus dem Kreislauf ausgeschleust. Es enthält die als Chlorid-Ionen vorliegende Chlorfracht des Einsatzgutes, ist aber frei von organischen Verunreinigungen. Seine Aufarbeitung erfolgt nach bekannten Verfahren (z. B. durch Eindampfung).

Bei einem Durchsatz von 20 t/h Hausmüll 33 mit einer Zusammensetzung von etwa

Wassergehalt	20,0%
Aschegehalt	41,6% (wasserfrei)
Kohlenstoff	33,1%
Wasserstoff	3,8%
Sauerstoff	20,2%
Stickstoff	0,7%
Schwefel	0,1%
Chlor	0,5%
Heizwert	13,1 MJ/kg

entstehen 5200 m³N/h trockenes Pyrolysegas 26 mit einem Gehalt an kondensierten Kohlenwasserstoffen von etwa 180 g/m³ und einem Heizwert (einschließlich Kohlenwasserstoffdämpfen) von 18,0 MJ/m³N und 6000 m³N/h Wasserdampf.

Außerdem fallen 9500 kg/h feste Rückstände 24 an, die sich zu 2200 kg/h auf die vorwiegend metallische, grobe Fraktion 23 und zu 7300 kg/h auf das Feingut 22 aufteilen. Das gemahlene Feingut 19 mit einem Aschegehalt von etwa 53% wird dem ersten Vergasungsreaktor 9.1 zugeführt.

In den beiden Vergasungsreaktoren 9.1 und 9.2 entstehen auf wasserdampffreien Zustand umgerechnet 19 600 m³N/h Vergasungsgas 31 mit einer Zusammensetzung von

37%	H ₂
39%	CO
20%	CO ₂
4%	N ₂

und einem Heizwert von 8,9 MJ/m³N. Das Gas enthält 4 g/m³N Chlor in Form von Chlorwasserstoff und dampfförmigen chloridischen Salzen (NaCl, KCl, NH₄Cl), die in den Quenchräumen 10 vom Waschwasser aufgenommen werden und nach Eindampfung des Prozeßabwassers etwa 150 kg/h fester Salze ergeben. Außerdem enthält das Gas ca. 0,8 g/m³N Schwefelwasserstoff, der in der Gasreinigungsanlage abgetrennt und zu ca. 15 kg/h Elementarschwefel 35 oxidiert wird. Etwa 25% des Reingases werden als Teilstrom 16 zur Beheizung des Drehrohrofens 2 zurückgeführt, 75% werden als Teilstrom 17 stofflich oder energetisch genutzt.

Im gereinigten Gas werden ca. 5 mg/m³N Schwefel gefunden. Das entspricht nach Verbrennung bzw. Einsatz des Reingases in einem Gasmotor oder einer Gasturbine einem SO₂-Gehalt in den Abgasen von ca. 2,5 mg SO₂/m³Nh und erfüllt alle Anforderungen des Umweltschutzes.

Es fallen 3600 kg/h aus dem Schmelzfluß erstarrtes glasartiges Granulat 29 an, das nach durchgeführten Eluationstests als Baustoff verwertet oder unbedenklich deponiert werden kann.

Bezugszeichenliste

- 1 Bunker
- 2 Pyrolyseofen/Drehrohrföfen
- 3 Abscheider
- 4 Brecher
- 5 Sieb
- 6 Rohrmühle
- 7 Synthesegasverdichter
- 8 Pneumatischer Förderer
- 9.1 erster Vergasungsreaktor
- 9.2 zweiter Vergasungsreaktor
- 10 Abhitzeverwertungs- und Granulierteil/Quench-

- raum
- 11 Quenchwasserzufuhr
- 12 Schleuse
- 13 Schlackeaustragsvorrichtungen
- 5 14 Gaskühler
- 15 Gasreinigung
- 16 Reingas zum Drehrohrföfen
- 17 Reingas zum Verbraucher
- 18 Fluidstrom
- 10 19 aufgemahlenes Feingut
- 20 Rohgasleitung
- 21 Staub
- 22 Siebdurchgang/Feingut
- 23 Siebüberlauf/Grobgut zur Verhüttung
- 15 24 fester Pyrolyserückstand
- 25 Ausfallgehäuse
- 26 Pyrolyserohgas
- 27 Zusatzbrennstoffe
- 28 Trägergas
- 20 29 Schlacke als Granulat
- 30 Rauchgas
- 31 gesättigtes Vergasungsgas
- 32 Sumpf
- 33 Abfallstoffe/Hausmüll
- 25 34 Vergasungsmittel
- 35 Schwefel

Patentansprüche

- 30 1. Verfahren zur stofflichen und thermischen Verwertung von Rest- und Abfallstoffen durch Kombination einer Behandlung der Abfall- und Reststoffe in einem Pyrolyseofen unter Luftabschluß bei Temperaturen bis zu etwa 800 Grad Celsius mit anschließender Vergasung der festen, dampf- und gasförmigen Pyrolyseprodukte nach dem Prinzip der Flugstromvergasung, wobei die aus dem Pyrolyseofen (2) in das Ausfallgehäuse austretenden festen, dampf- und gasförmigen Pyrolyseprodukte in einen festen Pyrolyserückstand und ein dampf- und gasförmiges Pyrolyseprodukt aufgetrennt werden, der feste Pyrolyserückstand auf eine Korngröße von etwa kleiner 1 mm gebracht und unter wahlweisem Zusatz eines zusätzlichen fluiden Brennstoffes einem ersten Vergasungsreaktor (9.1) zugeführt wird, in welchem dieser unter erhöhtem Druck mit einem freien Sauerstoff enthaltenden Vergasungsmittel autotherm zu einem CO- und H₂-haltigen Synthesegas und einem mineralischen Rückstand umgesetzt wird, wobei das Verhältnis der Menge an freiem Sauerstoff zur Menge des im zugeführten festen Pyrolyserückstand und gegebenenfalls im Zusatzbrennstoff enthaltenen Kohlenstoffes so bemessen wird, daß die sich im ersten Vergasungsreaktor (9.1) einstellende Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des mineralischen Rückstandes liegt, so daß dieser in eine schmelzflüssige Schlacke überführt wird, und das dampf- und gasförmige Pyrolyseprodukt einem zweiten Vergasungsreaktor (9.2) zugeführt wird, in welchem diese mit einem freien Sauerstoff enthaltenden Vergasungsmittel autotherm gleichfalls zu einem CO- und H₂-reichen Synthesegas und gegebenenfalls einem mineralischen Rückstand umgesetzt wird, und das CO- und H₂-reiche Synthesegas aus dem zweiten Reaktor (9.2) gegebenenfalls nach Abtrennung der granulierten Schlacke in einem Gaskühler gekühlt, mittels eines Synthesgasver-

dichters (7) auf den Druck des im ersten Reaktor (9.1) erzeugten Gases gebracht und gemeinsam mit dem Synthesegas aus dem Reaktor (9.1) in einer Gasreinigungsanlage (15) insbesondere von mitgeführten Schwefelverbindungen befreit und anschließend einer energetischen oder stofflichen Verwertung zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Pyrolyserückstand nach Austrag aus dem Ausfallgehäuse (25) einem aus Zerkleinerungs-, Klassier- und Trennstufe bestehenden Separationsprozeß unterworfen, eine Grobgrutfraktion abgetrennt und der verbleibende, mit koksartigen Bestandteilen angereicherte Pyrolyserückstand dem ersten Vergasungsreaktor (9.1) zugeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Bestandteile aufweisende Grobfraktion einer hüttenmännischen Verwertung zugeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Pyrolyseofen austretende Wasser- und Kohlenwasserstoffdämpfe enthaltende Pyrolysegas einen Abscheider (3) zur Abtrennung von staubförmigen, festen Pyrolyserückständen passiert, bevor es dem zweiten Vergasungsreaktor (9.2) zugeführt wird, während die abgetrennten staubförmigen Pyrolyserückstände dem übrigen festen Pyrolyserückstand zugeführt und mit diesem dem ersten Vergasungsreaktor (9.1) aufgegeben werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die schmelzflüssige Schlacke gekühlt, im Kontakt mit Wasser granuliert und aus den Vergasungsreaktoren (9.1, 9.2) ausgetragen wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Umsatz mit freiem Sauerstoff enthaltenden Vergasungsmittel im Flugstrom in Form einer Flammenreaktion erfolgt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der zur Vergasung gelangende feste Pyrolyserückstand bis zu einer Körnung von kleiner als 0,5 mm aufgemahlen wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der auf gemahlene feste Pyrolyserückstand in einem Trägergas suspendiert dem ersten Vergasungsreaktor (9.1) zugeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägergas ein als zusätzlicher Brennstoff dienendes brennbares Gas herangezogen wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der aufgemahlene feste Pyrolyserückstand in einer Trägerflüssigkeit suspendiert dem ersten Vergasungsreaktor (9.1) zugeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägerflüssigkeit eine als zusätzlicher Brennstoff dienende Flüssigkeit herangezogen wird.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Pyrolysegas nach Trennung von den festen Pyrolyserückständen ungekühlt und mit den in ihm enthaltenen dampfförmigen Kohlenwasserstoffen und

Wasserdampf dem zweiten Vergasungsreaktor (9.2) zugeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Vergasungsreaktor (9.2) unter einem Druck nahe des atmosphärischen Druckes betrieben wird.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzlicher fluider Brennstoff brennbare Abfallstoffe der Gruppe in einem Trägergas suspendierter, pulverisierter fester Abfallstoffe, in einer Trägergasflüssigkeit suspendierter, pulverisierter fester Abfallstoffe, brennbarer flüssiger Abfallstoffe und kontaminierter brennbarer Gase der Vergasung zugeführt werden.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Abfallstoffe in einem als außen beheizter Drehrohrofen gestalteten Pyrolyseofen dem Schwelprozeß unterworfen werden.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Beheizung des außen beheizten Drehrohrofens mit dem in den Vergasungsreaktoren (9.1, 9.2) erzeugten, von Schwefelverbindungen, Halogenwasserstoffen und Aerosolen befreiten CO- und H₂-reichen Gas erfolgt.

17. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktoren (9.1, 9.2) gemeinsam oder einzeln und unabhängig voneinander betrieben werden können.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Vergasungsreaktor (9.1) unter einem Druck zwischen 0,2 und 4 MPa betrieben wird.

19. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 18, bestehend aus einem Pyrolyseofen (2) mit Einrichtungen zur äußeren Wärmezufuhr und einem Ausfallgehäuse (25) mit einem Austrag für feste Pyrolyserückstände und einem Austritt für gas- und dampfförmige Pyrolyseprodukte,

einer mit dem Austrag für feste Pyrolyserückstände verbundenen Aufbereitungsstrecke für die festen Pyrolyserückstände, mindestens bestehend aus einer Mühle (6) zur Zerkleinerung auf eine Korngröße von kleiner als etwa 1 mm,

einem ersten und einem zweiten Flugstromvergasungsreaktor (9.1) (9.2), jeweils bestehend aus einem innerhalb eines äußeren Gehäuses angeordneten, einbautenfreien Reaktionsraum mit Zuführungskanälen für einen Vergasungsstoff, ein freien Sauerstoff enthaltendes Vergasungsmittel (34) und einen zusätzlichen fluiden Brennstoff (27), sowie einem dem Reaktionsraum nachgeschalteten Quenchraum (10) mit Vorrichtungen, um aus dem Reaktionsraum übertretendes heißes Gas und schmelzflüssige Schlacke in Kontakt mit Wasser zu bringen, einem Austrittsstutzen zur Abführung des mit Wasser in Kontakt gebrachten und dabei gekühlten und aufgesättigten Gases, und Mitteln zum Austrag von durch den Kontakt mit Wasser erstarrter und granulierter Schlacke und von überschüssigem Wasser,

wobei der Zuführungskanal für den Vergasungsstoff (18) des ersten Flugstromvergasungsreaktors (9.1) für die Zuführung einer Suspension des feinerzkleinerten festen Pyrolyserückstandes in einem fluiden Trägermedium ausgelegt und mit einem aus

der Mühle (6) beschickten Eintrags- und Dosiersystem (8) für solche Suspensionen verbunden ist, und der Zuführungskanal für den Vergasungsstoff (20) des zweiten Flugstromvergasungsreaktors (9.2) mit dem Austritt für gas- und dampfförmige Pyrolyseprodukte am Ausfallgehäuse (25) verbunden ist, und einer gemeinsamen Gasreinigungsanlage (15), die mittels einer ersten Rohgasleitung mit dem Austrittsstutzen aus dem Quenchraum des ersten Vergasungsreaktors (9.1) und mittels einer zweiten Rohgasleitung mit dem Quenchraum des zweiten Vergasungsreaktors (9.2) verbunden ist, wobei in die zweite Rohgasleitung ein Synthesegasverdichter (7) zur Druckerhöhung auf das im ersten Vergasungsreaktor (9.1) herrschende Druckniveau eingebunden ist.

20. Vorrichtung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest der erste Vergasungsreaktor (9.1) eine aus miteinander durch Stege gasdicht verbundenen und mit Kühlmittel beaufschlagten Rohren gebildete Reaktionsraumkontur aufweist.

21. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der erste und der zweite Vergasungsreaktor (9.1, 9.2) baugleich sind.

22. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsraum des zweiten Vergasungsreaktors (9.2) mit einer dickwandigen, feuerfesten Auskleidung versehen ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

